

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08040748 A**

(43) Date of publication of application: **13.02.96**

(51) Int. Cl

C03C 17/42
B60J 1/00
C03C 17/30
C09K 3/18

(21) Application number: **06180295**

(22) Date of filing: **01.08.94**

(71) Applicant: **CENTRAL GLASS CO**
LTDNISSAN MOTOR CO LTD

(72) Inventor: **KONDO TAKESHI**
AKAMATSU YOSHINORI
NAKAMURA ICHIRO
KAI YASUAKI
SUGAWARA SATOKO

(54) WATER-REPELLENT GLASS AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-repellent glass excellent in not only water repellency but also resistances to abrasion and weather for a prolonged period of time by forming simply laminated layers using a water and oil-repellent solution having excellent storage stability.

CONSTITUTION: This water-repellent glass comprises (A) the substrate glass, (B) the primer layer of an oxide thin film or an oxide mixture thin film having at

least one of surface layers selected from micropit, uneven and embossed layers which are formed without the surface treatment, and (C) the thin water-repellent layer formed by coating with a water-repellent and oil-repellent solution containing at least 0.1-20wt.% of a fluoroalkylsilane, 0.04-2wt.% of particles of tin oxide containing antimony oxide as a dopant, 0.03-2wt.% of a silicone compound, 0.005-15wt.% of water, an organic solvent and an acid in an amount of 5×10^{-4} - 2×10^{-2} mole per mole of the fluoroalkylsilane.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-40748

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/42				
B 6 0 J 1/00		G		
C 0 3 C 17/30		B		
C 0 9 K 3/18	1 0 4			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平6-180295

(22)出願日 平成6年(1994)8月1日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 近藤 剛

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 赤松 佳則

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 撥水性ガラスおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 保存安定性に優れた撥水撥油液を用い、簡単な積層膜構成で、撥水性能はもとより、より長期的に耐摩耗性、耐候性に優れた撥水性ガラスを得る。

【構成】 ガラス基板と、該基板の表面に、表面処理することなく成膜した状態でマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層と、該下地層の上に、少なくともフルオロアルキルシラン0.1～20重量%と、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫の粒子0.04～2重量%と、シリコン化合物0.03～2重量%と、水を0.005～15重量%と、有機溶媒からなる混合溶液に、酸をフルオロアルキルシラン1mol に対して 5×10^{-4} mol ～ 2×10^{-2} mol になるよう添加した撥水撥油液を塗布成膜した薄膜である撥水層とからなることを特徴とする撥水性ガラス。並びにその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板と、該基板の表面に、表面処理することなく成膜した状態でマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層と、該下地層の上に、少なくともフルオロアルキルシラン0.1～20重量%と、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫の粒子0.04～2重量%と、シリコン化合物0.03～2重量%と、水を0.005～15重量%と、有機溶媒からなる混合溶液に、酸をフルオロアルキルシラン1mol に対して 5×10^{-4} mol～ 2×10^{-2} mol になるよう添加した撥水撥油液を塗布成膜した薄膜である撥水層とからなることを特徴とする撥水性ガラス。

【請求項2】 前記酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層が、平均膜厚として10～300nmであって、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状として R_{\max} (最大高さ) = 5～60nm、 R_a (中心線平均粗さ) = 2～20nm、 R_z (10点平均粗さ) = 5～55nm、 S_m (凹凸の平均間隔) = 5～700nmで成ることを特徴とする請求項1記載の撥水性ガラス。

【請求項3】 前記酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層が、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状としてスキューネス (歪度) = 0乃至>0、クルトシス (尖度) = 3乃至>3であることを特徴とする請求項1乃至2記載の撥水性ガラス。

【請求項4】 少なくともフルオロアルキルシラン0.1～20重量%と、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫の粒子0.04～2重量%と、シリコン化合物0.03～2重量%と、水を0.005～15重量%および有機溶媒とからなる混合溶液に、酸をフルオロアルキルシラン1mol に対して 5×10^{-4} mol～ 2×10^{-2} mol になるように添加した撥水撥油液を、酸化物溶液あるいは混合酸化物溶液を被膜し、550～650℃で焼成後においてもそのまま、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜を下地層として設けたガラス基板の下地層上に塗布し、次いで100～400℃で焼き付けることを特徴とする撥水性ガラスの製造方法。

【請求項5】 前記酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層が、平均膜厚として10～300nmであって、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状として R_{\max} (最大高さ) = 5～60nm、 R_a (中心線平均粗さ) = 2～20nm、 R_z (10点平均粗さ) = 5～55nm、 S_m (凹凸の平均間隔) = 5～700nmであるマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上でなるようにしたことを特徴とする請求項4記載の撥水性ガラスの製造方法。

【請求項6】 前記酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層が、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状としてスキューネス (歪度) = 0乃至>0、クルトシス (尖度) = 3乃至>3であるようにしたことを特徴とする請求項4乃至5記載の撥水性ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、撥水撥油性能はもとより、耐久性、耐摩耗性に優れた撥水性ガラスおよびその製造方法に関し、車両用、船舶用、航空機用あるいは建築用等のウィンドウガラスやミラーなどに有用である。

【0002】

【従来技術】 ガラスや樹脂等の基材に撥水撥油性を付与させるために、フルオロアルキル基含有化合物やジメチルシロキサン、フッ素系樹脂を含有する処理剤を前記基材表面に塗布成膜する試みがなされている。しかしこれらの処理剤を単に塗布しただけでは前記基材表面との結合力が弱く、耐候性や耐摩耗性を充分にもたせることはできず、撥水性を長期に亘り維持することは困難であった。

【0003】 これまでは、ガラスなどの素材上に、撥水撥油性を付与するためにポリフルオロアルキル基 (Rf基) 含有シラン化合物とアルコール等の希釈剤を用いたものが各種出願されている。例えば特開昭58-122979号公報、特開昭58-129082号公報、特開昭58-172245号公報、特開平5-345641号公報等である。

【0004】 さらに例えば特開平3-90345号公報には、ガラス等の透明基材上に高屈折率誘電層として酸化錫やアンチモンをドーブした酸化錫層を形成した後、その上にフッ素化合物を含む低屈折率層を設けることにより撥水性を示す透明成形体が記載され、該低屈折率層を形成するための処理剤としてフルオロアルキル基含有化合物とシリコン化合物、アルコール、酸の混合液が用いられている等が開示されている。

【0005】 また例えば、特開昭58-167448号公報には、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物又は該化合物の部分加水分解縮合物からなる厚さ1μm以下の薄膜をガラス表面に形成することにより、透視性等を損なうことなく、低反射率及び撥水撥油性とする低反射率ガラスが記載されている。

【0006】 しかし、このような従来の処理剤を用いた撥水撥油処理では、基材表面に導入される撥水撥油基の結合力が弱く、耐久性、耐候性試験において、比較的短時間で撥水性が劣化し、撥水性能を長く持続することができないという問題点があった。

【0007】 さらに耐候性に優れたものとして、テフロンを被覆したガラスがあるが、膜が柔らかいため傷つき易くすぐに透明性が損なわれるという問題点があった。また例えば、特開昭60-231442号公報には、ガラス基板

上に接着成分としてシロキサン結合を有する有機ケイ素化合物の重合体、および撥水成分としてフッ素化合物の重合体の双方よりなる撥水性被膜を形成した撥水処理硝子が記載されているが、表面が撥水成分の重合体が全てまたは相対的に多く含有された構成になっているために傷つき易いという問題点があった。

【0008】また例えば、特開平3-153859号公報には、プラスチック基板上に金属酸化物層が形成され、その上に金属酸化物層およびフッ素樹脂の複合層を積層した表面改質プラスチックが記載されているが、基板がプラスチックであるため密着性が必ずしも満足できるものではない等の問題がある。

【0009】また例えば、特開平5-51238号公報には、ガラス基板上に金属酸化物相と該金属酸化物相中に分散された撥水性微粒子とからなる撥水層をもつ撥水性ガラスが記載されているが、微粒子が均等に膜中に分散した構成では傷つき易いという問題点があった。

【0010】また例えば特開平4-160039号公報には、ガラス表面に金属酸化物被膜を設け、更にその表面に、SnやSbの元素のイオンをイオン注入することにより撥水性を付与することが記載されているが、十分な初期接触角が得られないことや注入後にイオンが徐々に酸化し撥水性能が長く持続できないという問題点があった。

【0011】また、基材表面に下地層と撥水層を設けたものとしては、例えば特開平2-311332号公報には、ガラス基材表面にSiO₂等の金属酸化物層を形成し、アルコキシシラン化合物及びフルオロアルキルシラン化合物等のシリル化した撥水層を設ける撥水性ガラスの製造方法が記載されており、さらに特開平5-238781号公報には、ガラス基体表面にシリカ下地層、及びペルフルオロアルキル、アルキルシランで処理されている耐久撥水性表面を有するガラス物品が記載されている等がある。これらでは特に過酷な環境下での長期的な耐久性や耐摩耗性等において撥水性の劣化や微小な傷が微かに付くようなことがあり、必ずしも充分とはいえないものであった。

【0012】またさらに基板表面に凹凸状の下地層を設け、その上に撥水層を設けたものとしては、例えば特開平4-124047号公報には、硝子表面に金属酸化物皮膜を形成し、エッチングによって凹凸を設け、その上にポリフルオロアルキル基を有するフッ素シリコン等の撥水処理剤をコーティングするガラス表面の撥水処理方法が記載されており、さらにまた特開平6-116430号公報には、プラスチックフィルム上に微小な凹凸(粗さが0.01~0.3 μm)を形成した(プラズマ放電処理)SiO₂等の無機硬質膜と、この上にシロキサン結合を介して形成させたフッ素を含む化学吸着単分子膜とからなる撥水撥油性フィルムが記載されている等がある。これらはいずれもその凹凸処理が複雑であり、凹凸形状も所期のものとは異なり、しかも特に過酷な環境下での撥水性の長

期的な耐久性や耐摩耗性等の保持において充分維持できず、撥水性の劣化が起こり易く、微小な傷が微かに付くようなことがあり、必ずしも充分満足するものとはいえないものであった。

【0013】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的は、密着性、耐候性に優れしかも硬い、特により過酷な環境下での撥水性能の長期的な耐久性や耐摩耗性等を維持できる撥水性ガラスおよびその製造方法を、特異な形成による特異な形状の下地層と保存安定性に優れた特定した撥水撥油液の組み合わせ積層することによって提供することにある。

【0014】

【問題点を解決するための手段】本発明は、従来のかかる問題点に鑑みてなされたものであって、少なくともフルオロアルキルシラン0.1~20重量%と、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫の粒子0.04~2重量%と、シリコン化合物0.03~2重量%と、水を0.005~15重量%および有機溶媒とからなる混合溶液に、酸をフルオロアルキルシラン1molに対して 5×10^{-4} mol~ 2×10^{-2} molになるように添加した特定の撥水撥油液を、酸化物溶液あるいは混合酸化物溶液を被膜し、550~650℃で焼成後においてもそのまま、マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜を下地層として設けたガラス基板の下地層上に塗布し、次いで100~400℃で焼き付けることにより、上記目的が達成できる。

【0015】また本発明は、ガラス基板と、該基板の表面に、表面処理することなく成膜した状態でマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜で成る下地層と、該下地層の上に、少なくともフルオロアルキルシラン0.1~20重量%と、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫の粒子0.04~2重量%と、シリコン化合物0.03~2重量%と、水を0.005~15重量%と、有機溶媒とからなる混合溶液に、酸をフルオロアルキルシラン1molに対して 5×10^{-4} mol~ 2×10^{-2} molになるよう添加した撥水撥油液を塗布成膜した薄膜である撥水層とからなることを特徴とする撥水性ガラスを提供する。

【0016】また本発明は、ガラス基板と、該基板の表面に、前記したマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜における該マイクロピットまたは／および凹凸あるいは／ならびに凸が、 R_{\max} (最大高さ)=5~60nm、 R_a (中心線平均粗さ)=2~20nm、 R_z (10点平均粗さ)=5~55nm、 S_m (凹凸の平均間隔)=5~700nmであることから成る

膜厚が10~300nmの下地層と、該下地層の上に、前記した撥水撥油液を塗布成膜した薄膜である撥水層とからなることを特徴とする撥水性ガラスを提供する。

【0017】また本発明は、ガラス基板と、該基板の表面に、前記したマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜における該マイクロピットまたは／および凹凸あるいは／ならびに凸が、スキューネス（歪度）=0乃至>0、クルトシス（尖度）=3乃至>3であることから成る下地層と、該下地層の上に、前記した撥水撥油液を塗布成膜した薄膜である撥水層とからなることを特徴とする撥水性ガラスを提供する。

【0018】また本発明は、ガラス基板と、該基板の表面に、前記したマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜における該マイクロピットまたは／および凹凸あるいは／ならびに凸が、 R_{max} （最大高さ）=5~60nm、 R_a （中心線平均粗さ）=2~20nm、 R_z （10点平均粗さ）=5~55nm、 S_m （凹凸の平均間隔）=5~700nmであることから成り、しかもスキューネス（歪度）=0乃至>0、クルトシス（尖度）=3乃至>3であることから成る下地層と、該下地層の上に、前記した撥水撥油液を塗布成膜した薄膜である撥水層とからなることを特徴とする撥水性ガラスを提供する。

【0019】また本発明は、前記した撥水撥油液を、平均膜厚として10~300nmであって、 R_{max} （最大高さ）=5~60nm、 R_a （中心線平均粗さ）=2~20nm、 R_z （10点平均粗さ）=5~55nm、 S_m （凹凸の平均間隔）=5~700nmであるマイクロピットまたは／および凹凸あるいは／ならびに凸を有するマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上でなる前記した酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜を下地層として設けたガラス基板の下地層上に塗布し、次いで100~400℃で焼き付けることを特徴とする撥水性ガラスの製造方法を提供する。

【0020】また本発明は、前記した撥水撥油液を、スキューネス（歪度）=0乃至>0、クルトシス（尖度）=3乃至>3であるマイクロピットまたは／および凹凸あるいは／ならびに凸のマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上でなる前記した酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜を下地層として設けたガラス基板の下地層上に塗布し、次いで100~400℃で焼き付けることを特徴とする撥水性ガラスの製造方法を提供する。

【0021】また本発明は、前記した撥水撥油液を、平均膜厚として10~300nmであって、 R_{max} （最大高さ）=5~60nm、 R_a （中心線平均粗さ）=2~20nm、 R_z （10点平均粗さ）=5~55nm、 S_m （凹凸の平均間

隔）=5~700nmであり、しかもスキューネス（歪度）=0乃至>0、クルトシス（尖度）=3乃至>3であるマイクロピットまたは／および凹凸あるいは／ならびに凸のマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上でなる前記した酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜を下地層として設けたガラス基板の下地層上に塗布し、次いで100~400℃で焼き付けることを特徴とする撥水性ガラスの製造方法を提供する。

【0022】ここで、前記ガラス基板としては、無機質の透明板ガラスであって、車輛用、船舶用、航空機用あるいは建築用等に用いられる市販のソーダライムガラスを採用することができ、無色または着色、ならびにその種類あるいは色調、形状等にとくに限定されるものではなく、さらに曲げ板ガラスとしてはもちろん、各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合せガラス、またミラー用ガラスとしても使用できることは言うまでもないものである。

【0023】また前記した下地層とする酸化物膜としては、いかなる手法により作製してもよいが、例えば金属アルコキシド系化合物あるいは金属アセチルアセトネート系化合物中から少なくとも1種以上の化合物を2つ以上選択し、しかも該選択した該溶液の選択する2つ以上の化合物の混合割合の調整または／および該溶液を相対湿度のコントロールのもとに成膜し、100℃以上の温度で加熱することにより得ることができる。該下地層の成膜は、100~300℃で約10分間前後によるゲル膜とした後、さらに約600℃前後、例えば500~650℃程度で約3分間前後焼成することが優れた耐候性や耐摩耗性等を得るために好ましいものである。

【0024】ことに表面処理をすることなく前記したマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜となり、さらに550~650℃程度で焼成しても被膜乾燥時のマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状が崩れるようなことがない。以下の下地層でも同様である。

【0025】上述した選択した2つ以上の化合物については、例えば平均分子量が異なるものを選択し、該選択は成膜した酸化物膜の表層をマイクロピット状、凹凸状あるいは凸状とするためであり、混合する2種以上の化合物の平均分子量は数千（具体的には例えば800乃至8000程度、好ましくは2000乃至7000程度）と数万（具体的には例えば10000乃至70000程度）あるいは、数千と数十万（具体的には例えば100000乃至400000程度）の組み合わせであることが好ましい。

【0026】さらに下地層としては、例えば一つの出発原料として4官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を加水分解ならびに脱水縮合したソル溶液Aと、さらに一つの出発原料として3

10

20

30

40

50

官能あるいは2官能を有する金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Bをそれぞれ選択し混合することとなるコーティング溶液を被膜し成膜したゾルゲル膜であってもよいものである。

【0027】さらにまた例えば、上述したゾル溶液AおよびBとは異種金属の金属アルコキシドあるいは金属アセチルアセトネート化合物を出発原料として加水分解ならびに脱水縮合したゾル溶液Cを用い、前記ゾル溶液A、BならびにCをそれぞれ少なくとも選択し混合することとなるコーティング溶液を被膜し成膜したゾルゲル膜であってもよいものである。

【0028】また、上述した金属アルコキシド系化合物としては、金属にすべてアルコキシ基のみが結合した場合、すなわちメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等のみならず、その一部がメチル基、エチル基等に置換したもの、例えばモノメチルアルコキシド、モノエチルアルコキシド等を含むものである。さらにまた、上述した金属アセチルアセトネート系化合物としては、金属に全てアセチルアセトン基のみが結合した場合のみならず、その一部がメチルアルコキシ基、エチルアルコキシ基等に置換したものを含むものである。

【0029】さらに、上述の金属としては、とくに限定するものではないが、Si、TiまたはZrを選択するのが好ましく、具体的なものとしては、例えばテトラメトキシシラン $[\text{Si}(\text{OMe})_4 \text{ Me}:\text{CH}_3]$ （以下Meは CH_3 である）、テトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OEt})_4 \text{ Et}:\text{C}_2\text{H}_5]$ （以下Etは C_2H_5 である）、メチルトリエトキシシラン $[\text{MeSi}(\text{OEt})_3]$ 、メチルトリメトキシシラン $[\text{MeSi}(\text{OMe})_3]$ 、チタンテトライソプロポキシド $[\text{Ti}(\text{O-isopropyl})_4 \text{ Pr}:\text{C}_3\text{H}_7]$ （以下Prは C_3H_7 である）、チタンアセチルアセトネート $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4]$ 、ジルコニウムノルマルブトキシド $[\text{Zr}(\text{O-n-Bu})_4 \text{ Bu}:\text{C}_4\text{H}_9]$ （以下Buは C_4H_9 である）、ジルコニウムアセチルアセトネート $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_4]$ 等が好適であり、他に例えばジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、チタンテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラオクチレート等がある。

【0030】またさらに、前記マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうちの少なくとも1種以上でなる酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜の具体的なものとしては、 SiO_2 の酸化物膜、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ あるいは $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 等の混合酸化物膜等が挙げられる。

【0031】また、前記マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうちの少なくとも1種以上でなる酸化物膜あるいは混合酸化物薄膜の下地層の平均膜厚としては10~300nmであるとしたのは、10nm未満では所期の表

層形状が得られ難くなって撥水剤の充分な量の保持ができなくなり、長期の撥水性発現ができなくなるためである。また300nmを超えると経済的でなくなることはもちろん、下地層自体の物理的耐久性が低減することとなるため等である。最適には30~200nm程度である。

【0032】また、前記したマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状を呈している酸化物薄膜あるいは混合酸化物薄膜における該マイクロピット状または／および凹凸状あるいは／ならびに凸状が、 R_{max} （最大高さ）=5~60nm、 R_a （中心線平均粗さ）=2~20nm、 R_z （10点平均粗さ）=5~55nm、 S_m （凹凸の平均間隔）=5~700nmで成ることとしたのは、該マイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種以上の表層形状のマイクロピット状または／および凹凸状あるいは／ならびに凸状を表現することは困難であるが、走査型プローブ顕微鏡のAFMモード（セイコー電子製、SP3700、4 μm 四方スキャンあるいはオリンパス製、NV2000、4 μm 四方スキャン）で観察し、JIS B 0601における表面粗さの表示である R_{max} 、 R_a 、 R_z さらに S_m でもって大まかに表示したものであり、例えば $R_{\text{max}} > 60\text{nm}$ 、 $R_a > 20\text{nm}$ 、 $R_z > 55\text{nm}$ では摩擦などの外的な応力により、凹凸形状が破壊され易くなり、長期の物理的耐久性が低減し、 $R_{\text{max}} < 5\text{nm}$ 、 $R_a > 2\text{nm}$ 、 $R_z > 5\text{nm}$ ではほとんど平滑状に近いものとなり到底所期のめざす表層形状とはならないためである。

【0033】さらに、前記マイクロピット状または／および凹凸状あるいは／ならびに凸状をスキューネス（Skewness= R_{sk} 、歪度）=0乃至 >0 、クルトシス（Kurtosis= R_{kr} 、尖度）=3乃至 >3 であることとしたのは、スキューネスが断面（振幅分布）曲線における縦倍率方向の対称性を表す値であって、機械加工面程度である所謂 $R_{\text{sk}} = 0$ から中心線より上に尖った円錐状の山が無平坦で多在する所謂 $R_{\text{sk}} > 0$ の範囲の表面粗さであり、平坦部のなかに深い谷が点在する（マイナスが大きいほど山がない状態）所謂 $R_{\text{sk}} < 0$ では充分な量の撥水剤を下地層に保持できないため、長期の撥水性発現ができなくなるものである。好ましくは0乃至0に比較的近い >0 の範囲であって、細く尖りすぎて物理的耐久性が低減しない程度に尖った円錐状の山が無平坦で多在する状態の前記表層である。

【0034】またクルトシスが断面（振幅分布）曲線における形状を表す値（表面粗さの確率密度分布：正規分布に近いものが機械加工面であって $R_{\text{sk}} = 0$ 、 $R_{\text{kr}} = 3$ であり、一般に形状が鋭いほど、横倍率方向の平坦部分の割合が大きい表面）であって、正規分布の山が細く尖り過ぎるような異常に高い山や深い谷がある所謂 $R_{\text{kr}} > 3$ では、長期の物理的耐久性が低減したり長期の撥水性発現ができなくなり、また正規分布の山が広く低くお碗状のようなどちらかと言えば平坦状のなかにクレター

状が点在する所謂 $Rkr < 3$ では、結果的に撥水剤との接触面積が減り、多在する円錐状山にのみめり込みながら被覆するとは異なって撥水剤の保持が弱くなり、長期の撥水性発現ができなくなるものであり、 $Rkr = 3$ から $Rkr > 3$ の範囲である。好ましくは $Rkr = 3$ から 3 に比較的近い $Rkr > 3$ の範囲であって、適度に尖った円錐状の山が無平坦で乱立多在する状態の前記表層である。

【0035】ことに、従来の有機溶液よりの酸化物膜を弗酸処理するエッチングした膜、例えば SiO_2 膜では、 $Rsk < 0$ で $Rkr < 3$ となり、上述したように期待する程充分な量の撥水剤をエッチング SiO_2 膜に保持することができないため、エッチング SiO_2 膜がない場合よりよいものの、めざす長期の撥水性発現ができなくなる。

【0036】これらのことから、 Rsk が 0 乃至 > 0 、 Rkr が 3 乃至 > 3 、好ましくは Rsk が 0 乃至 0 に比較的近い > 0 、 Rkr が $Rkr = 3$ から 3 に比較的近い $Rkr > 3$ であることにより、下地層として広い表面積と適度の深さならびに形状を有するため、充分な撥水剤の保持が可能であるとともに、摩擦などに対する充分な物理的強度を有するものとなるものである。

【0037】また、前記表層におけるマイクロピット状、凹凸状あるいは凸状の大きさは、例えば成膜する際の相対湿度により、その径を 5 乃至 500nm に制御することができる。径が 500nm を超えると、酸化物膜自体の透明性が損なわれ白化するとともに膜強度も弱くなり、また 5nm 未満では酸化錫あるいは酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫粒子が膜上に定着し難くなるため、5 乃至 500nm が好ましいものである。

【0038】また、前記酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫粒子の粒径は、100nm を超えると下地層の酸化物膜あるいは混合酸化物膜上に定着し難くなるため、100nm 以下が好ましい。

【0039】本発明において使用するフルオロアルキルシランの種類としては、例えば $CF_3CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2Si(OMe)Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiMe(OMe)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SiMe(Cl)_2$ などを挙げることができる。

【0040】また、本発明において使用する酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫としては、酸化錫の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) と LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 間のバンドエネルギーギャップ間に酸化アンチモンの不純物 HOMO レベルを形成し、半導体性を発現するもので、フルオロアルキルシランの光劣化を抑制するため用いる。酸化錫は cassiterite (錫石) の結晶構造を有しており、その結晶格子の中に

酸化アンチモンが侵入型固溶体として存在していると考えられ、酸化アンチモンが酸化錫の結晶格子中にドーパれることにより酸化錫の部分還元がおこり ($SnO_{2-x} \cdot Sb_2O_{3+x}$) 酸化錫の LUMO レベルに余剰電子が供給され電子導電性が発現するものである。具体的には例えば商品名 T-1 (三菱マテリアル (株)) や商品名 エルコム (触媒化成工業 (株)) がある。また、予めシリコン化合物と酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫粒子を含んだゾルとしては、例えば商品名 エルコム CT (触媒化成工業 (株)) がある。

【0041】またさらに、前記したシリコン化合物としては、例えばテトラメトキシシラン $[Si(OMe)_4]$ 、テトラエトキシシラン $[Si(OEt)_4]$ 、メチルトリエトキシシラン $[MeSi(OEt)_3]$ 、メチルトリメトキシシラン $[MeSi(OMe)_3]$ を原料とした加水分解物が好ましいものである。

【0042】また、前記した有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル等のエステル類、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ等が一種または二種以上混合して用いることができる。

【0043】また、前記した酸はフルオロアルキルシランを加水分解する際の触媒として働くが、硫酸、硝酸、塩酸、燐酸、芳香族スルホン酸、脂肪族スルホン酸などを用いることができる。特に好ましいのは、硫酸、硝酸、塩酸などの強酸である。

【0044】また、前記したこれらの混合溶液中のフルオロアルキルシラン量としては、0.1 重量% 未満では充分な撥水性が得られず、20 重量% を超えると酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粒子に対しフルオロアルキルシラン量が相対的に多くなり、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粒子の添加効果が発現し難くなるため 0.1 ~ 20 重量% である。

【0045】さらに、前記した酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粒子は、撥水性ガラスの撥水性能の耐久性を向上せしめる効果があり、その量としては、0.04 重量% 未満では添加効果がなく、2 重量% を超えると初期の撥水性を低下させるため、0.1 乃至 2 重量% である。

【0046】さらにまた、前記したシリコン化合物は、ことに酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粒子を酸化物膜表面に安定して固定させるために必要であり、その量としては、0.03 重量% 未満では添加効果がなく、2 重量% を超えると初期の撥水性を低下させるため、0.1 乃至 2 重量% である。

【0047】また、前記した水の添加量は、0.005 重量% 未満ではフルオロアルキルシランの加水分解を充分に行えず、フルオロアルキルシランの基板への結合量が少

なくなるため、撥水撥油性能が十分に得られない。また15重量%を超えるとフルオロアルキルシラン同士やシリコン化合物との間で重縮合が進み易く凝集が生じるため、十分な撥水撥油性能が得られなかったり、液の保存安定性が低下したりするため、0.005～15重量%である。

【0048】さらにまた、酸の添加量は、フルオロアルキルシラン1mol に対して 5×10^{-4} mol 未満では添加効果がなく、 2×10^{-2} mol を超えると処理剤中でフルオロアルキルシラン同士やシリコン化合物との重縮合が促進されるため、十分な撥水撥油性能が得られなかったり、液の保存安定性が低下したりするため、フルオロアルキルシラン1mol に対して 5×10^{-4} mol ～ 2×10^{-2} mol である。

【0049】またさらに、前記混合溶液からなる撥水撥油液を酸化物膜あるいは混合酸化物膜上に塗布し乾燥することによって、密着性、耐候性に優れた撥水撥油性能を得られ、乾燥焼き付ける温度としては、100℃未満でも400℃を超える温度でも撥水性ガラスの撥水性能の耐久性が向上しないため、100乃至400℃で焼き付けることで撥水性能のさらに優れた耐久性を得ることができる。好ましくは150乃至350℃、より好ましくは200～300℃程度であって、より安定かつ確実にその性能を発現するものとなるものである。なお保持時間としては20～40分間程度である。

【0050】さらにまた、塗布方法としては、浸せき引き上げ法、スプレー法、フローコート法あるいはスピンコート法、あるいは溶液を含ませた刷毛や綿布等で塗布するなど、既知の塗布手段が適宜採用し得るものである。

【0051】

【作用】前述したように、本発明によれば、ガラス基板の表面に、表面処理することなく成膜した状態で、すなわち550～650℃で焼成後においてもそのままの形状を保持するマイクロピット状表層、凹凸状表層、凸状表層のうち少なくとも1種でなる酸化物膜あるいは混合酸化物膜、すなわち膜厚が10～300nmであって、マイクロピット状、凹凸状、凸状が $R_{\max} = 5 \sim 60\text{nm}$ 、 $R_a = 2 \sim 20\text{nm}$ 、 $R_z = 5 \sim 55\text{nm}$ 、 $S_m = 5 \sim 700\text{nm}$ であるか、または/およびスキューネスが0乃至>0、クリトシスが3乃至>3である当該膜が下地層としてあり、さらにその上に撥水層が各々特定した量で配分した少なくともフルオロアルキルシランと酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫とシリコン化合物と水および有機溶媒からなる混合溶液に、酸をフルオロアルキルシランに対し特定量添加した撥水撥油液を塗布成膜することである撥水性ガラスおよびその製造方法とすることにより、適度に尖った円錐状の山を主とする無平坦状に乱立多在する特異なマイクロピット状、凹凸状、凸状をなす表層であって、保存安定性に優れた撥水撥油液を用いることがで

き、マイクロピット状、凹凸状、凸状にのめり込むようにして充分な量の該撥水撥油液を保持し得、均質かつ均一に安定かつ確実な成膜処理をすることができることとなる。

【0052】上述したように、ことに特定した特異な下地層ならびに特定した撥水撥油液による撥水層の組み合わせることにより、初期接触角が115～110°、スーパーJV2000時間後の接触角が104～100°、ワイパー揺動10万回後の接触角が101～99°である等、これら3者ともクリアーできることとなり、下地層はもちろん撥水層も含む膜全体の強度アップに繋がり、撥水層自身の優れた撥水性能、密着性を有し硬い、ならびにことに撥水性能の優れた耐候性、耐久性を示すものとなって、車輛用、船舶用、航空機用あるいは建築用の窓材または各種製品、さらにはミラーガラス等に格段に有用な撥水性ガラスとその製造方法となる。

【0053】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明に係る実施例に限定されるものではない。

【0054】実施例1

大きさ約100mm×100mm、厚さ約2mmのクリア・フロートガラス基板を中性洗剤、水すすぎ、アルコールで順次洗浄し、乾燥した後、アセトンで拭拭し被膜用基板とした。

【0055】シリカゾル（平均分子量：約3000、固形分濃度：約30重量%）約20.0g、シリカゾル（平均分子量：約100000、固形分濃度：約6重量%）約28.6gをビーカーに入れ、低平均分子量の固形分/高平均分子量の固形分を約3.5のmol比とし、イソプロピルアルコール約50gならびに1-ブタノール約100gで希釈し、約15時間攪拌してコーティング溶液を得た。

【0056】ついで、該溶液をディッピング法により前記ガラス基板表面に、約23℃、相対湿度約50%の環境で成膜し、約270℃で約10分間加熱してゲル膜を形成し、膜厚約150nm、さらに約600℃、約3分間程度焼成後、膜厚が約100nm程度であった。表層の表面形状を走査型プローブ顕微鏡NV2000のAFM〔原子間顕微鏡、スキャンライン：256本、スキャンサイズ：4,000nm、オリンパス光学工業（株）〕で測定したところ、表1に示すように、 $R_{\max} = 23.9\text{nm}$ 、 $R_a = 6.2\text{nm}$ 、 $R_z = 22.1\text{nm}$ 、 $S_m = 621\text{nm}$ 、その径は約672nm以内、平均径約50nm程度であるマイクロピット状乃至凹凸状の表層を呈する酸化物膜を得た。また、当該膜は表1に○印で示したようにスキューネス(R_{sk})が0乃至>0、クリトシス(R_{kr})が3乃至>3から R_{sk} が0乃至0に近い>0、 R_{kr} が3乃至3に近い>3となり所期の下地層膜であった。

【0057】さらについで、該マイクロピット状乃至凹凸状の表層薄膜上に、予め下記の配合で液を混合し、約30分間攪拌して撥水撥油液として調製してあった混合溶

液を塗布した。なお、本実施例による撥水撥油液の組成比を表2に示す。

【0058】（撥水撥油液の配合）シリカゾルのエタノール溶液1g（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粉末（粒径：約20nm）〕0.01g、イソプロピルアルコール5.72g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン〔 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ 〕1g、pH 1.5硝酸水溶液0.2g、水0.2g、合計8.13g。

【0059】その後約250℃で約30分間乾燥することにより、撥水性ガラスを得た。得られた撥水性ガラスについて、下記の試験を行った。

（撥水性試験）大気中（約25℃）での水に対する接触角を測定。

【0060】（耐候性試験）スーパーUVにより評価。条件：60mW/cm²で2000時間後の接触角を測定。

（耐摩耗性試験）自動車用ワイパーによる摺動耐久性により評価。

【0061】条件：上水を滴下しながら、105gの荷重をかけて10万回（往復を1回とする）の摺動を行い、接触角を測定。

その結果は、表2に示すように、初期接触角が112°、耐候性試験後でも接触角が103°となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が100°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は約1ヵ月後においても凝集するような兆候もなく、酸化錫粒子が良く分散した状態で充分安定した液であった。

【0062】実施例2

実施例1と同様なガラス基板に、実施例1の低平均分子量のシリカゾル約30gと高平均分子量のシリカゾル約23.1gをビーカーに入れ、低平均分子量/高平均分子量の固形分を約6.5のmol比とし、他は実施例1と同様とした。得られた酸化物膜は、表1に示すように、膜厚が約50nm、 $R_{\text{max}}=12.2\text{nm}$ 、 $R_a=3.4\text{nm}$ 、 $R_z=11.0\text{nm}$ 、 S_m ＝約423nmであり、その凹凸の径は約510nm以内、平均径約100nm程度であるマイクロピット状を含む凹凸状表層を有するものとなった。また、当該膜は表1に○印で示したように R_{sk} が0乃至>0、 R_{kr} が3乃至>3から R_{sk} が0乃至0に近い>0、 R_{kr} が3乃至3に近い>3となり所期の下地層膜であった。

【0063】さらに次いで、下記の配合で撥水撥油液を調製し、実施例1と同様に、該マイクロピット状を含む凹凸状表層薄膜上に撥水撥油処理を行った。本実施例の撥水撥油液の組成比および評価結果は表2に示す。

【0064】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液100g（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕1g、イソプロピルアルコール888g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 1.5

硝酸水溶液0.2g、水9.8g、合計1000.0g。

【0065】得られた撥水性ガラスは、初期接触角が112°、耐候性試験後でも接触角が102°となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が100°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の撥水性能を発揮するものであった。

【0066】実施例3

実施例1と同様なガラス基板に、実施例1の低平均分子量のシリカゾル約40gと高平均分子量のシリカゾル約18.2gをビーカーに入れ、低平均分子量/高平均分子量の固形分を約11のmol比とし、他は実施例1と同様とした。得られた酸化物膜は、表1に示すように、膜厚が約60nm、 $R_{\text{max}}=11.1\text{nm}$ 、 $R_a=2\text{nm}$ 、 $R_z=10.0\text{nm}$ 、 S_m ＝約358を有するマイクロピット状を含む凸状であり、マイクロピット状を含む凸状の径は約380～500nmを有するものとなった。また、当該膜は表1に○印で示したように R_{sk} が0乃至>0、 R_{kr} が3乃至>3から R_{sk} が0乃至0に近い>0、 R_{kr} が3乃至3に近い>3となり所期のめざす下地層膜であった。

【0067】さらに次いで、下記の配合で撥水撥油液を調製し、実施例1と同様に、該マイクロピット状を含む凸状表層薄膜上に撥水撥油処理を行った。本実施例の撥水撥油液の組成比および評価結果は表2に示す。

【0068】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール2.59g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 1.5硝酸水溶液0.2g、水0.2g、合計5.0g。

【0069】得られた撥水性ガラスは、初期接触角が114°、耐候性試験後でも接触角が103°となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が101°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0070】実施例4

実施例1と同様なガラス基板に、実施例1において使用したコーティング溶液を使用し、成膜時の相対湿度を約35%とし、その他は実施例1と同様にした。得られた酸化物膜は、表1に示すように、膜厚が約80nm、 $R_{\text{max}}=20.2\text{nm}$ 、 $R_a=4.3\text{nm}$ 、 $R_z=18.3\text{nm}$ 、 S_m ＝約452nmの凸状を有し、表面に径が約10～20nmのマイクロピットを有するマイクロピット状乃至凸状表層となった。また、当該膜は表1に○印で示したように R_{sk} が0乃至>0、 R_{kr} が3乃至>3から R_{sk} が0乃至0に近い>0、 R_{kr} が3乃至3に近い>3となり所期のめざす下地層膜であった。

【0071】さらに次いで、下記の配合で撥水撥油液を調製し、実施例1と同様に、該マイクロピット状乃至凸

状表層薄膜上に撥水撥油処理を行った。本実施例の撥水撥油液の組成比および評価結果は表2に示す。

【0072】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01 g、イソプロピルアルコール22.59 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水0.2 g、合計8.13 g。

【0073】得られた撥水性ガラスは、初期接触角が114°、耐候性試験後でも接触角が104°となつて充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が100°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であつて、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0074】実施例5

実施例1と同様なガラス基板を用い、テトラエトキシシラン〔Si(OC₂H₅)₄：TEOS〕を16 g、エタノール(EtOH)を8.5 g、水（予めHClでpH4に調整）を5.5 gそれぞれ秤り取り、約80℃で約20時間加熱還流を行い、ゾル溶液Aとした。該ゾル溶液Aの重量平均分子量(M_w、ポリスチレン換算値)を測定したところ、約40,000であつた。

【0075】メチルトリメトキシシラン〔CH₃Si(OC₂H₅)₃：MTMS〕を36.6 g、イソプロピルアルコール(iPA)を約28.9 gおよび純水(pH7)を14.5 g秤り取り、約70℃で約5時間加熱還流を行い、ゾル溶液Bとした。該ゾル溶液Bの平均分子量を測定したところ、約2,000であつた。

【0076】上記溶液Aと溶液Bを混合し、約350 gのiPAで希釈し、室温で約10時間攪拌し、溶液Aと溶液Bの固形分(SiO₂として換算)のモル比が1：3.5であるコーティング溶液を得、ディッピング法により、前記ガラス基板表面に、約23℃、相対湿度約50%の環境で被膜し、約100℃で約30分間加熱し、膜厚が約150nmのSiO₂のゲル膜を得た。さらに約600℃、約3分間程度焼成後、膜厚が約90nmであり、前記顕微鏡と約2万倍の倍率で表面状態を観察したところ、表1に示すように、R_{max} = 35.5nm、R_a = 7.8nm、R_z = 33.1nm、S_m = 約657nm 以内の凸状等を有し、約10~50nmの径を有するマイクロピット状乃至凹凸状表層をなしていた。また、当該膜は表1に○印で示したようにR_{sk}が0乃至>0、R_{kr}が3乃至>3からR_{sk}が0乃至0に近い>0、R_{kr}が3乃至3に近い>3となり所期のめざす下地層膜であつた。

【0077】さらに次いで、下記の配合で撥水撥油液を調製し、実施例1と同様に、該マイクロピット状乃至凹凸状表層薄膜上に撥水撥油処理を行った。本実施例の撥水撥油液の組成比および評価結果は表2に示す。

【0078】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃

度：1wt%）1 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.16 g、イソプロピルアルコール5.44 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水0.2 g、合計8.00 g。

【0079】得られた撥水性ガラスは、初期接触角が112°、耐候性試験後でも接触角が104°となつて充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が101°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であつて、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0080】実施例6

実施例1と同様なガラス基板に、テトラプロポキシドチタン〔Ti(OiPr)₄〕2.8 g、iPA 46.6 gならびに水(pH 2)0.6 gを秤り取り、室温で約30分間攪拌を行い、溶液Cとした。実施例5と同様に溶液Aと溶液Bを混合した後、該溶液Cを加え、その後iPA 300 gをさらに加えてコーティング溶液を調製した。該コーティング溶液における溶液Aと溶液Bとの固形分(SiO₂として換算)と溶液Cの固形分(TiO₂として換算)とのモル比は1：3.5：0.45である。実施例5と同様にして、膜厚約70nmのSiO₂・TiO₂混合薄膜を得た。表面状態を観察したところ、表1に示すように、R_{max} = 15.8nm、R_a = 4.7 nm、R_z = 14.4nm、S_m = 約488nmの凹凸乃至凸状を有し、約10~50nmの径を有するマイクロピット状を含む凹凸乃至凸状表層をなしていた。また、当該膜は表1に○印で示したようにR_{sk}が0乃至>0、R_{kr}が3乃至>3からR_{sk}が0乃至0に近い>0、R_{kr}が3乃至3に近い>3となり所期のめざす下地層膜であつた。

【0081】さらに次いで、下記の配合で撥水撥油液を調製し、実施例1と同様に、該マイクロピット状を含む凹凸乃至凸状表層薄膜上に撥水撥油処理を行った。本実施例の撥水撥油液の組成比および評価結果は表2に示す。

【0082】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）2 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01 g、イソプロピルアルコール46.59 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、60%硝酸水溶液0.2 g、水0.2 g、合計50.0 g。

【0083】得られた撥水性ガラスは、初期接触角が111°、耐候性試験後でも接触角が100°となつて充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が100°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であつて、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0084】実施例7

溶液A、B、Cそれぞれの固形分のモル比が1：11：1.2となるようにコーティング溶液を調製する以外、実施例6と同様にして膜厚約50nmの前記下地層薄膜を得た。表面状態を観察したところ、表1に示すように、R_{max}

10

20

30

40

50

$=17.8\text{nm}$, $R_a=5.3\text{nm}$, $R_z=16.2\text{nm}$, $S_m=\text{約}414\text{nm}$ の凹凸乃至凸状を有し、約10~50nmの径を有するマイクロピット状を含む凹凸状乃至凸状表層をなしていた。また、当該膜は表1に○印で示したように R_{sk} が0乃至 >0 , R_{kr} が3乃至 >3 から R_{sk} が0乃至0に近い >0 , R_{kr} が3乃至3に近い >3 となり所期のめざす下地層膜であった。

【0085】さらに次いで、下記の配合で撥水撥油液を調製し、実施例1と同様に、該マイクロピット状を含む凹凸状乃至凸状表層薄膜上に撥水撥油処理を行った。本実施例の撥水撥油液の組成比および評価結果は表2に示す。

【0086】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール3.21g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 1.5硝酸水溶液0.2g、水1g、合計6.42g。

【0087】得られた撥水性ガラスは、初期接触角が 114° 、耐候性試験後でも接触角が 104° となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が 100° と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0088】実施例8

実施例1において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例1と同様にした。

【0089】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール5.59g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 2.1硝酸水溶液0.11g、水0.29g、合計8.00g。

【0090】得られた撥水性ガラスは、表2に示すように、初期接触角が 113° 、耐候性試験後でも接触角が 102° となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が 99° と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0091】実施例9

実施例3において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例3と同様にした。

【0092】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール5.59g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 1.1硝酸水溶液0.4g、水0g、合計8.00g。

【0093】得られた撥水性ガラスは、表2に示すように、初期接触角が 115° 、耐候性試験後でも接触角が 10

2° となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が 100° と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0094】実施例10

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。

【0095】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）0.75g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール22.84g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 1.5硝酸水溶液0.2g、水0.2g、合計24.0g。

【0096】得られた撥水性ガラスは、表2に示すように、初期接触角が 112° 、耐候性試験後でも接触角が 104° となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が 100° と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0097】実施例11

実施例4において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例4と同様にした。

【0098】すなわち、撥水撥油液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1.6g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール4.99g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 1.5硝酸水溶液0.2g、水0.2g、合計8.00g。

【0099】得られた撥水性ガラスは、表2に示すように、初期接触角が 111° 、耐候性試験後でも接触角が 103° となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が 100° と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0100】実施例12

実施例1において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例1と同様にした。

【0101】すなわち、撥水撥油液の配合は、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粒子（粒径：5nm）のゾル液〔固形分濃度2.5wt%、シリコン化合物として1.11wt%、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫として1.39wt%のもの、触媒化成（株）製〕1g、イソプロピルアルコール5g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH 2.5硝酸水溶液0.4g、水0g、合計7.4g。

【0102】得られた撥水性ガラスは、表2に示すように、初期接触角が 113° 、耐候性試験後でも接触角が 102° となって充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が 100° と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であって、実施例1と同様となり、

所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0103】実施例13

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。

【0104】すなわち、撥水撥油液の配合は、酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫微粒子（粒径：5nm）のゾル液〔固形分濃度2.5 wt%，シリコン化合物として1.11wt%，酸化アンチモンをドーパントとする酸化錫として1.39wt%のもの、触媒化成（株）製〕1g、イソプロピルアルコール25g、ヘプタデカトリデシルフルオロ*10

*アルキルシラン1g、pH 2.5硝酸水溶液0.4g、水0g、合計27.4g。

【0105】得られた撥水性ガラスは、表2に示すように、初期接触角が111°、耐候性試験後でも接触角が101°となつて充分優れ、耐摩耗性試験後でも接触角が99°と充分優れるものであった。調製した撥水撥油処理液は充分安定した液であつて、実施例1と同様となり、所期の優れる撥水性能を発揮するものであった。

【0106】

【表1】

	下 地 層								
	膜組成 S : SiO ₂ T : TiO ₂	膜厚 (nm)	表面形状 のマイクロ ピット	R _{max} (nm)	R _a (nm)	R _z (nm)	S _m (nm)	R _{sk} とR _{kr} (0~>0、0 ~>3-0)	径 (nm)
実施例1	S	100	M、凹凸	23.9	6.2	22.1	621	○	50
2	S	50	M、凹凸	12.2	3.4	11.0	423	○	400
3	S	60	M、凸	11.1	2.0	10.0	358	○	400
4	S	80	M、凸	20.2	4.3	18.3	452	○	30
5	S	90	M、凹	35.5	7.8	33.1	657	○	30
6	S・T	70	M、凹	15.8	4.7	14.4	488	○	30
7	S・T	50	M、凹凸、凸	17.8	5.3	16.2	414	○	30
8	S	100	M、凹凸	23.9	6.2	22.1	672	○	50
9	S	60	M、凸	11.1	2.0	10.0	358	○	400
10	S	50	M、凹凸	12.2	3.4	11.0	510	○	400
11	S	80	M、凸	20.2	4.3	18.3	452	○	30
12	S	100	M、凹凸	23.9	6.2	22.1	672	○	50
13	S	50	M、凹凸	12.2	3.4	11.0	423	○	400

【0107】

※ ※ 【表2】

	撥水撥油液の配合 (重量%)						(mol)			評価		
	水	有機溶媒	フルオロアルキルシラン(FAS)	酸化錫 (酸化アンチモンドーパント)	シリコン化合物	FAS1モルに対する酸のモル数	初期接触角(°)	耐候性試験後の接触角(°)	耐摩耗性試験後の接触角(°)	初期接触角(°)	耐候性試験後の接触角(°)	耐摩耗性試験後の接触角(°)
実施例1	4.92	82.54	12.3	0.12	0.12	3.70×10 ⁻³	112	103	100			
2	1	98.7	0.1	0.1	0.1	3.70×10 ⁻³	112	102	100			
3	8	71.6	20	0.2	0.2	3.70×10 ⁻³	114	103	101			
4	1.6	94.32	4	0.04	0.04	3.70×10 ⁻³	114	104	100			
5	5	80.38	12.5	2	0.12	3.70×10 ⁻³	112	104	101			
6	0.005	86.245	12.5	0.125	0.125	5.60×10 ⁻³	111	100	100			
7	15	72.25	12.5	0.125	0.125	3.70×10 ⁻³	114	104	100			
8	5	82.25	12.5	0.125	0.125	5.10×10 ⁻⁴	113	102	99			
9	5	82.25	12.5	0.125	0.125	1.90×10 ⁻³	115	102	100			
10	1.6	94.33	4	0.04	0.03	1.90×10 ⁻³	112	104	100			
11	5	80.38	12.5	0.12	2	1.90×10 ⁻³	111	103	100			
12	5.4	80.75	13.51	0.19	0.15	7.40×10 ⁻⁴	113	102	100			
13	1.46	94.8	3.65	0.05	0.04	7.40×10 ⁻⁴	111	101	99			

【0108】比較例1

シリカゾル（平均分子量：約100000、固形分濃度：約6重量%）を約200gをビーカーにはかり、そのままコー

ティング溶液とした。それ以外は実施例1と同様とした。得られた下地層膜は、膜厚が約150nm、表面が平均径約2nmのマイクロピット状ではあるが平滑面に近い表

層を呈するものを得た。次いで下記の配合で撥水撥油処理液を調製し、実施例1と同様に下地層上に撥水処理を行った。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0109】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）100 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕1 g、イソプロピルアルコール889 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン0.5 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水9.8 g、合計1000.5 g。

【0110】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が100°であるものの、耐候性試験後では接触角が78°となつて極端に悪く、耐摩耗性試験後でも接触角が72°と悪く、下地層が平坦状で上述した各実施例と異なり、前記各実施例から耐摩耗性はもちろん、所期の耐候性が著しく劣り、優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0111】比較例2

比較例1において、撥水撥油処理液の配合を次のように変えたこと以外は、比較例1と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0112】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01 g、イソプロピルアルコール1.59 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水0.2 g、合計8.00 g。

【0113】得られた撥水撥油処理ガラスは、溶剂量が少ないために処理中に乾燥し面内をむらなく処理することが困難であった。また初期接触角が113°であるものの、耐候性試験後では接触角が92°となつたが、耐摩耗性試験後でも接触角が78°と悪く、下地層が平坦状で上述した各実施例と異なり、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。さらに該撥水撥油処理液は約3日後には凝集し酸化錫の粒子が沈殿し不安定なものであった。

【0114】比較例3

比較例1において、撥水撥油処理液の配合を次のように変えたこと以外は、比較例1と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0115】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）2 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01 g、イソプロピルアルコール46.59 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水0.2 g、合計50.0 g。

【0116】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が112°であるものの、耐候性試験後では接触角が85°となつたが、耐摩耗性試験後でも接触角が89°と悪く、下地層が平坦状で上述した各実施例と異なり、所期

の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0117】比較例4

比較例1において、撥水撥油処理液の配合を次のように変えたこと以外は、比較例1と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0118】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.2 g、イソプロピルアルコール5.4 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水0.2 g、合計8.00 g。

【0119】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が100°であるものの、耐候性試験後では接触角が76°となり、耐摩耗性試験後でも接触角が75°と悪く、下地層が平坦状で上述した各実施例と異なり、各実施例に比しその性能は著しく劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0120】比較例5

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0121】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）10 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.1 g、イソプロピルアルコール59.9 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン10 g、60%硝酸水溶液0.005 g、水0 g、合計80.005 g。

【0122】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が99°であるものの、耐候性試験後では接触角が88°となり、耐摩耗性試験後でも接触角が88°と悪く、各実施例と比較しその性能は著しく劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0123】比較例6

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0124】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1 g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01 g、イソプロピルアルコール2.81 g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1 g、pH 1.5硝酸水溶液0.2 g、水4 g、合計9.02 g。

【0125】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が112°であるものの、耐候性試験後では接触角が95°となり、耐摩耗性試験後でも接触角が94°と悪く、各実施例と比較しその性能は著しく劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。さらに該撥水撥油処理液は約1日後には凝集し酸化

錫の粒子が沈殿し極めて不安定なものであった。

【0126】比較例7

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0127】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール5.59g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH2.1 硝酸水溶液0.05g、水0.35g、合計8.00g。

【0128】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が100°であるものの、耐候性試験後では接触角が87°となり、耐摩耗性試験後でも接触角が90°と悪く、各実施例と比較しその性能は著しく劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0129】比較例8

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0130】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール5.59g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH1 硝酸水溶液0.4g、水0g、合計8.00g。

【0131】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が110°であるものの、耐候性試験後では接触角が97°となり、耐摩耗性試験後でも接触角が94°と悪く、各実施例と比しその性能は劣るものの割合近いが、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは言えないものであった。さらに該撥水撥油処理液は約1日後には凝集し酸化錫の粒子が沈殿し極めて不安定なものであった。

【0132】比較例9

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0133】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）1g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.1g、イソプロピルアルコール47.5g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH1.

5 硝酸水溶液0.2g、水0.2g、合計50.0g。

【0134】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が112°であるものの、耐候性試験後では接触角が91°となり、耐摩耗性試験後でも接触角が92°と悪く、各実施例と比較し耐候性が劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0135】比較例10

実施例2において、撥水撥油液の配合を次のように変えたこと以外は、実施例2と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0136】すなわち、撥水撥油処理液の配合は、シリカゾルのエタノール溶液（平均分子量：約3000、固形分濃度：1wt%）2g、T-1〔商品名：三菱マテリアル（株）製〕0.01g、イソプロピルアルコール4.59g、ヘプタデカトリデシルフルオロアルキルシラン1g、pH1 硝酸水溶液0.2g、水0.2g、合計8.00g。

【0137】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が109°であるものの、耐候性試験後では接触角が90°となり、耐摩耗性試験後の接触角が89°と悪く、各実施例と比較しその性能は劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。さらに該撥水撥油処理液は約3日後には凝集し酸化錫の粒子が沈殿し不安定なものであった。

【0138】比較例11

比較例1において、実施例1の撥水撥油液の配合を用いたこと以外は、比較例1と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0139】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が111°であるものの、耐候性試験後では接触角が87°となり、耐摩耗性試験後の接触角が90°と悪く、各実施例と比較しその性能は劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0140】比較例12

比較例1において、実施例7の撥水撥油液の配合を用いたこと以外は、比較例1と同様にした。撥水撥油液の配合比および評価結果は表3に示す。

【0141】得られた撥水撥油処理ガラスは、初期接触角が113°であるものの、耐候性試験後では接触角が92°となり、耐摩耗性試験後の接触角が89°と悪く、各実施例と比較しその性能は劣り、所期の優れる撥水性能を有するものであるとは到底言えないものであった。

【0142】

【表3】

	下地層			撥水撥油液の配合 (重量%)					(mol)		評価	
	酸化物質 S : SiO ₂	形状 ホーミク ロビット	径 (nm)	水	有機溶媒	フルオロアル キルシリ ン(FAS)	酸化銅 (酸 化アチモ ンドーフ)	シリコン化 合物	FAS1モルに対 する酸のモル数	初期接 触角 (°)	耐薬液性 後の接触 角(°)	耐摩耗性 後の接触 角(°)
比較例1	S	M-平滑	2	1	98.75	0.05	0.1	0.1	3.70×10 ⁻³	100	78	72
2	S	M-平滑	2	10	64.5	25	0.25	0.25	3.70×10 ⁻³	113	92	78
3	S	M-平滑	2	0.8	97.14	2	0.02	0.04	3.70×10 ⁻³	112	85	89
4	S	M-平滑	2	5	79.88	12.5	2.5	0.12	3.70×10 ⁻³	100	76	75
5	S	M、凹凸	400	0.003	87.247	12.5	0.125	0.125	2.80×10 ⁻²	99	88	88
6	S	M、凹凸	400	20	67.25	12.5	0.125	0.125	3.70×10 ⁻³	112	95	94
7	S	M、凹凸	400	5	82.25	12.5	0.125	0.125	2.30×10 ⁻⁴	100	87	90
8	S	M、凹凸	400	5	82.25	12.5	0.125	0.125	2.40×10 ⁻²	110	97	94
9	S	M、凹凸	400	0.8	96.98	2	0.2	0.02	1.90×10 ⁻³	112	91	92
10	S	M、凹凸	400	5	79.88	12.5	0.12	2.5	1.90×10 ⁻³	109	90	89
11	S	M-平滑	2	4.92	82.54	12.3	0.12	0.12	3.70×10 ⁻³	111	87	90
12	S	M-平滑	2	15	72.25	12.5	0.125	0.125	3.70×10 ⁻³	113	92	89

【0143】

【発明の効果】以上記述したように、本発明の撥水性ガラスおよびその製造法によれば、保存安定性に優れた特定した撥水撥油液でもって、手軽に容易な膜形成手段によって特異な被膜を安価に効率よく得られ、光学特性を損なうことなく、撥水性、膜質、密着性、硬さ、耐候性等に長期的に優れるものとなり、ことに格段の撥水性能で優れた耐候性、耐摩耗性を示すものとする事ができ

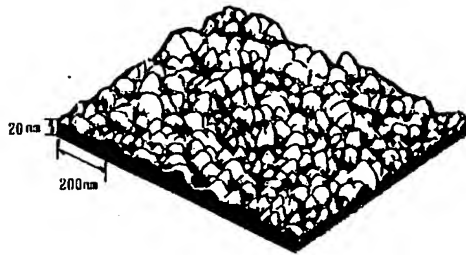
き、建築用もしくは自動車用窓材をはじめ、各種ガラス物品等に好適に採用できる、有用な撥水性ガラスおよびその製造方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

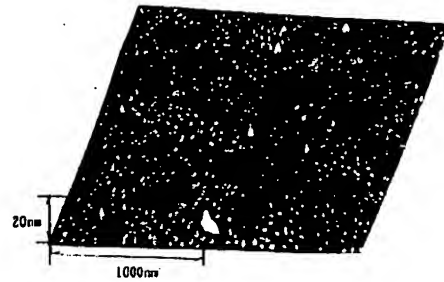
【図1】本発明の一実施例における下地層の表層部分を拡大し簡単な模式図で例示する。

【図2】従来の一例(エッチング処理膜)における下地層の表層部分を拡大し簡単な模式図で例示する。

【図1】



【図2】



REST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 中村 一郎
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 甲斐 康朗
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72)発明者 菅原 聡子
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内